

## 明 細 書

### 電子線又はEUV用レジスト組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は真空中で露光する電子線又はEUV(ExtremeUltraviolet 極端紫外光:波長約13. 5nm)用のレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関するものである。

本願は、2003年10月22日に出願された日本国特許出願第2003-362223、2003年10月30日に出願された日本国特許出願第2003-371111、及び2004年3月30日に出願された日本国特許出願第2004-100206に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

- [0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)が量産期を迎え、ArF(193nm)の量産が開始され始めている。

他方、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物が知られている。化学増幅型レジスト組成物には、酸発生剤と架橋剤とベース樹脂であるアルカリ可溶性樹脂とを含有するネガ型と、酸発生剤と酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂を含有するポジ型とがある。

- [0003] そして、さらに最近では、ArFエキシマレーザー(193nm)によるリソグラフィプロセスの次世代技術となるEUVや電子線によるリソグラフィプロセスも提案され、研究されている(例えば特許文献1、2、3参照)。

EUVは直進性が高いため、通常、多層膜ミラー等のミラーを用いた反射工学系を用いて露光装置を構成する。

特許文献1:特開2003-177537号公報

特許文献2:特開2003-140361号公報

特許文献3:特開2003-75998号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、電子線やEUVを用いたプロセスにおいては、露光を続けるうちに基板に到達する露光光が弱くなり、安定した露光ができなくなったり、露光不可能となる様な現象が生じるという問題がある。

これについて本発明者が検討したところ、露光を繰り返すうちにミラーやマスクが汚染されることにより、上記問題が生じることがわかってきた。

- [0005] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、電子線やEUVによるリソグラフィプロセスにおいて、露光装置内の汚染を防ぐことができるレジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を持つ。第1の態様(aspect)は、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、メチルアミルケトン(MAK)、酢酸ブチル(BuOAc)、3-メチルメトキシプロピオネート(MMP)から選ばれる1種以上を主成分として含む有機溶剤をレジスト溶媒に用いたことを特徴とする電子線又はEUV用レジスト組成物である。

第2の態様(aspect)は、前記第1の態様(aspect)の電子線又はEUV用レジスト組成物を基板上に塗布し、プリベークし、真空中で電子線又はEUVを選択的に露光又は描画した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成する、レジストパターン形成方法である。

### 発明の効果

- [0007] 本発明を適用することにより、電子線又はEUVを用いたプロセスにおいて、露光装置内の汚染を防ぐことができる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施例及び比較例で得られた加熱温度に対する膜厚の変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0009] [レジスト組成物]

第1の態様(aspect)

本発明のレジスト組成物は、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、メチルアミルケトン(MAK)、酢酸ブチル(BuOAc)、3-メチルメトキシプロピオネート(MMP)から選ばれる少なくとも1種を主成分として含む有機溶剤をレジスト溶媒に用いたことを特徴とする電子線又はEUV用レジスト組成物である。

このような特定の有機溶剤を主成分としてレジスト溶媒に用いることにより、EUVや電子線のような露光系を真空状態とせねばならない状況下において汚染物質が発生しにくい。その理由は、これらの有機溶剤は、EUVや電子線の露光プロセスにおける加熱条件で揮発しやすい傾向があるためであると推測される。これらの有機溶剤は安全性の面でも好ましく、産業上好適である。

なお、第1の態様(aspect)においては、レジスト溶媒の他にレジスト組成物に配合される後述する様な(A)酸解離性溶解抑制基を有する化合物、(B)酸発生剤等の他の成分が何であるかにかかわらず、その目的は達成される。

[0010] これに対して、これまで最も汎用性のあるレジスト溶媒として知られているプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)を用いると、レジスト被膜から汚染物質が発生し、本発明の目的が達成されない。「主成分として含む有機溶剤」とは、上記プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、メチルアミルケトン(MAK)、酢酸ブチル(BuOAc)、3-メチルメトキシプロピオネート(MMP)から選ばれる少なくとも1種を主な成分とするという意味であり、本発明の効果があ

る限り、他の任意の溶媒を組み合わせ用いても良い。

具体的には、上記プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、メチルアミルケトン(MAK)、酢酸ブチル(BuOAc)、3-メチルメトキシプロピオネート(MMP)から選ばれる少なくとも1種の割合が、70質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらには90質量%以上であると好ましい。

レジスト組成物における有機溶剤の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2〜20質量%、好ましくは5〜15質量%の範囲内とされる。

[0011] また、第1の態様(aspect)においては、下記式(I)を満足する第1の条件を有するレジスト組成物であるといっそう好ましい。

第1の条件:

$$[\text{膜厚}(1) - \text{膜厚}(2)] / (150 - 130) (\text{\AA} / ^\circ\text{C}) \leq 0.2 (\text{\AA} / ^\circ\text{C}) \cdots (I)$$

[式中、膜厚(1)は、基板上にレジスト組成物を膜厚 $2300 \text{\AA} \pm 10\%$ になる様に塗布し、 $130^\circ\text{C}$ 、90秒間加熱した後の膜厚;膜厚(2)は、基板上に前記レジスト組成物を膜厚 $2300 \text{\AA} \pm 10\%$ になる様に塗布し、 $150^\circ\text{C}$ 、90秒間加熱した後の膜厚を示す。]

上記式(I)を満足することにより、電子線又はEUVを用いた場合であっても、マスク、ミラー等の露光装置内の汚染を防ぐことができ、その結果、安定な露光を行うことができる。すなわち、露光を続けるうちに基板に到達する露光光が弱くなり、安定した露光ができなくなる、あるいは露光不可能となる様な現象が生じるという問題を解決できる。

[0012] 式(I)で表されているのは、温度に対する膜厚変化の傾きであって、この値が小さい程、 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で加熱したときの膜厚変化量が小さいことを示す。左辺の値は、 $0.2 (\text{\AA} / ^\circ\text{C})$ 以下、好ましくは $0.15 (\text{\AA} / ^\circ\text{C})$ 以下、さらに好ましくは $0.1 (\text{\AA} / ^\circ\text{C})$ 以下である。この値は小さい程好ましいので、下限値を規定する技術的意義はない。

$130^\circ\text{C}$ と $150^\circ\text{C}$ の温度条件で加熱するのは、電子線又はEUVのリソグラフィーにおけるプリベークの温度条件を考慮してのことである。

$130^\circ\text{C}$ 以上で加熱する条件を設定すると、コントラスト等のレジストパターンの良好な特性を得るための調整が容易となる。 $150^\circ\text{C}$ 以下としたのはプリベークに用いる加熱装置の装置上、あるいは操作上の上限値からである。

なお、後述するレジストパターン形成方法における加熱条件は $130 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲に限定するものではないが、この範囲内にすることが、安定に露光を行う点、良好

なレジストパターンを得る点、装置上、操作上の点から好ましい。

- [0013] 式(I)を満足するレジスト組成物を用いることによって、プリベーク時にレジスト被膜が温度、圧力等の環境の変化に対して安定な状態となるため、その後、電子線又はEUVを用いて露光(選択的露光や描画ともに含む)を行っても、レジスト被膜から汚染物質が発生せず、露光装置内の汚染を防ぐことができると推測される。その結果、安定な露光が可能となる。

なお、膜厚を $2300\text{Å} \pm 10\%$ としたのは電子線又はEUVを用いたプロセスで用いられる膜厚を参考にしたものである。 $\pm 10\%$ としたのは、測定誤差を考慮し、またこの範囲内であれば、式(I)によって判断される基準と対応可能だからである。

また、加熱時間を90秒としたのは、通常のリソグラフィプロセスにおけるプリベークの条件を参考にしたものである。

- [0014] また、第1の態様(aspect)においては、下記第2の条件を満足する特性を有するといっそう好ましい。

第2の条件:

第2の条件は、露光する前と後との露光系内の雰囲気的全圧力の変化量が、 $4.0 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 未満というものである。電子線又はEUVによる露光は上述の様に真空中で行われるが、露光すると露光系内の圧力が汚染物質発生のために高くなる。前記全圧力の変化量は、好ましくは $3.5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下、さらには $3.3 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下である。この値は小さい程好ましいので、下限値を規定する技術的意義はない。特に将来的には、 $10^{-7}\text{Pa}$ や $10^{-8}\text{Pa}$ のレベルまで小さくすることが十分可能であることから、このような超低圧のレベルも含まれる。

- [0015] 全圧力とは、露光装置系内のレジスト組成物によるレジスト被膜を形成した基板を設置する、露光時に真空条件に圧力が調整される室内の圧力のことである。

第2の条件で示す様に、露光前後で全圧力の変化量が小さいということは、露光の際にレジスト組成物中の物質が雰囲気中に放出されにくい、即ちガス化しにくい、ことを意味する。その結果、第2の条件を満足することにより、露光の際に雰囲気中に放出される物質によってミラーやマスクが汚れることを防ぐことができる。

- [0016] 全圧力の変化量の測定条件は以下の通りである。この条件は、現在の技術でEU

V等を発生させる装置における露光するときの標準的な条件である。なお、将来は、真空度がさらに高まる可能性がある。現時点では、この条件で前記変化量の数値範囲を満足できれば、十分本発明の目的は達成可能である。露光条件：温度：常温（25℃）、姫路工業大学ニュースバル放射光学施設、圧力： $1 \times 10^{-7}$ — $1 \times 10^{-5}$ Pa、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ Pa、リングの蓄熱電流値：200mA、露光波長：13.5nm、露光時間：60秒間、レジスト膜厚：100nm。

なお、露光系内は前記圧力に保つ様に設計されているが、上記したように露光すると露光系内の圧力が汚染物質発生のために高くなる。第2の条件における「露光する前と後との露光系内の雰囲気的全圧力の変化量」とは、これらの差を取ることで求めることができる。即ち、露光後の系内の圧力を求め、露光する直前の圧力を差し引くことによって求めることができる。

[0017] 第1の態様(aspect)においては、第1の条件と第2の条件をともに満足するものがいっそう好ましい。

[0018] 本発明のレジスト組成物の他の組成は、特に限定するものではないが、電子線又はEUVプロセスに用いられるレジスト組成物は、通常化学増幅型であることから、(A)酸解離性溶解抑制基を有する化合物、及び(B)酸発生剤を含む。

[0019] (A)成分としては、通常、化学増幅型レジスト用として用いられているものを一種又は2種以上混合して使用することができる。

(A)成分としては、下記(A-1)樹脂のような高分子化合物の他、下記(A-2)低分子量の化合物も用いられる。

[0020] (A-1)樹脂成分

アルカリ可溶性樹脂又はアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。本発明のレジスト組成物は、好ましくはポジ型である。

ネガ型の場合、レジスト組成物には、(B)成分と共に架橋剤が配合される。そして、レジストパターン形成時に、露光により(B)成分から酸が発生すると、かかる酸が作用し、(A)成分と架橋剤間で架橋が起こり、アルカリ不溶性となる。前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基又はアルコキシメチル基を有するメラミン、尿素又は

グリコールウリルなどのアミノ系架橋剤が用いられる。

ポジ型の場合は、(A)成分はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性の樹脂であり、露光により(B)成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、(A)成分がアルカリ可溶性となる。

- [0021] (A-1)成分としては、ヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有する樹脂等が用いられ得るが、ポジ型、ネガ型のいずれの場合にも、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有することが好ましい。

。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の総称である。また、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの総称である。また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とは、(メタ)アクリル酸エステルのエチレン性2重結合が開裂して形成される構成単位であり、以下(メタ)アクリレート構成単位ということがある。

- [0022] (A-1)樹脂成分

(A-1)樹脂成分として好適な樹脂成分としては、特に限定するものではないが、例えば以下の2種(いずれもポジ型)が好適なものとして挙げられる。

・第1の例の樹脂成分

第1の例は、下記構成単位(a1)～(a4)を有する。

当該樹脂は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大するものである。すなわち、露光によって酸発生剤から発生する酸の作用によって、下記構成単位(a2)と構成単位(a3)において解裂が生じ、これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった樹脂において、そのアルカリ溶解性が増大する。

その結果、露光・現像により、化学増幅型のポジ型のレジストパターンを得ることができる。

- [0023] ・・構成単位(a1)

構成単位(a1)は、下記一般式(I)で表される。

[0024] [化1]



(式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示す。)

[0025] Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>であれば、特に限定されない。

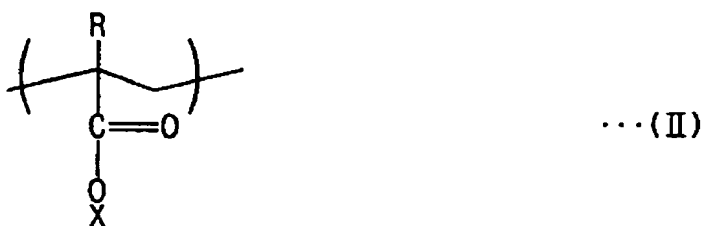
—OHのベンゼン環への結合位置は特に限定されるものではないが、式中に記載の4の位置(パラ位)が好ましい。

構成単位(a1)が、樹脂中に占める量は、好ましくは、40〜80モル%、更に好ましくは50〜75モル%である。40モル%以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができ、レジストパターンの形状の改善効果も得られ、80モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0026] ・・構成単位(a2)

構成単位(a2)は、下記一般式(II)で表される。

[0027] [化2]



(式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>を示し、Xは酸解離性溶解抑制基を示す。)

[0028] Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>であれば、特に限定されない。

酸解離性溶解抑制基Xは第3級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第3級炭素原子がエステル基(—C(O)O—)に結合している酸解離性溶解抑制基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状アセタール基などである。

前記酸解離性溶解抑制基は、露光によって酸発生剤から酸が発生すると、その酸

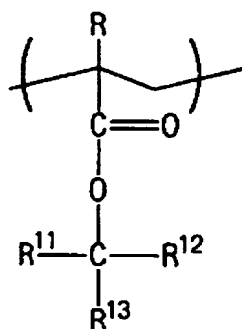


の作用によって(a2)から脱離し、構成単位(a2)を(メタ)アクリル酸構成単位に変化させ[(メタ)アクリル酸単位はメタクリル酸単位およびアクリル酸単位の総称である。]、その結果、樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる作用を備えたものである。

このような酸解離性溶解抑制基、すなわちXは、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものから上記以外のものも任意に使用することができる。

[0029] 構成単位(a2)の例として、下記一般式[化3]に記載のもの等が好ましいものとして挙げられる。

[0030] [化3]



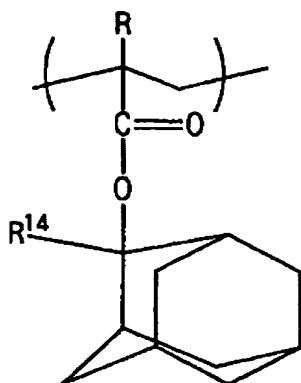
[0031] 式中、Rは上記と同じ意味であり、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$  は、それぞれ独立に低級アルキル基(直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1〜5である。)である。または、これらのうちの二つが結合して、単環または多環の脂環式基(脂環式基の炭素数は好ましくは5〜12)を形成していてもよい。

[0032] 脂環式基を有しない場合には、例えば $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ がいずれもメチル基であるものが好ましい。

[0033] (a2)が脂環式基を有する場合において、単環の脂環式基を有する場合は、(a2)は、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基を有するもの等が好ましい。

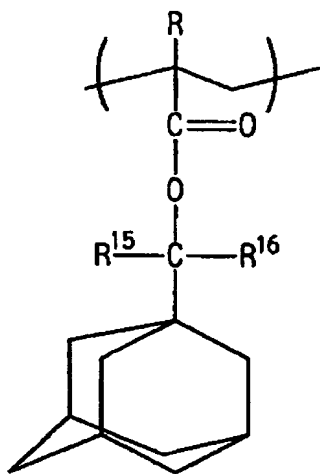
また、多環の脂環式基のうち、好ましいものとして例えば下記一般式[化4]、[化5]で示されるものを挙げることができる。

[0034] [化4]



[0035] [式中、Rは上記と同じ意味であり、R<sup>14</sup>は低級アルキル基(直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。)]

[0036] [化5]



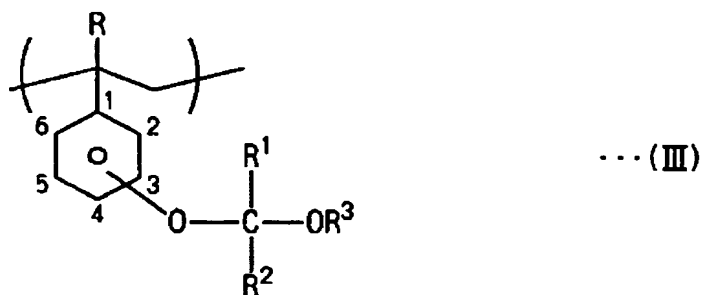
[0037] [式中、Rは上記と同じ意味であり、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に低級アルキル基(直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。)]

[0038] 構成単位(a2)が、樹脂中に占める量は、5～30モル%、好ましくは10～20モル%であるのがよい。5モル%以上とすることにより、解離後のアルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、レジストパターンの形状改善効果が得られ、30モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができ、アルカリ現像液に対する溶解性のコントロールが容易となる。

[0039] ・・構成単位(a3)

構成単位(a3)は、下記一般式(III)で表されるものである。

[0040] [化6]



(式中、R、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>は-CH<sub>3</sub>または-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基を示す。)

[0041] なお、R<sup>3</sup>の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1〜5である。

ベンゼン環に結合している基の結合位置は特に限定するものではないが式中に示した4の位置(パラ位)が好ましい。

ベンゼン環に結合する基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-イソブトキシエトキシ基、1-(1, 1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-エトキシ-1-メチルエトキシ基、1-n-プロポキシ-1-メチルエトキシ基、1-イソブトキシ-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-n-プロポキシ基、1-エトキシ-n-プロポキシ基などが挙げられる。

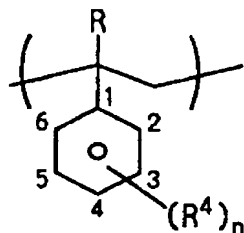
特に1-エトキシエトキシ基および1-メトキシ-n-プロポキシ基が好ましく、最も好ましいのは1-エトキシエトキシ基である。

[0042] 構成単位(a3)が、樹脂中に占める量は、好ましくは10〜50モル%、更に好ましくは20〜40モル%である。10モル%以上とすることにより解離後のアルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、良好なレジストパターンが得られ、50モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0043] ・・構成単位(a4)

構成単位(a4)は、下記一般式(IV)で表されるものである。

[0044] [化7]



... (IV)

(式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>4</sup>は低級アルキル基を示し、nは0または1〜3の整数を示す。)

[0045] なお、R<sup>4</sup>の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1〜5とされる。

nは0または1〜3の整数を示すが、0であることが好ましい。

[0046] 構成単位(a4)が、樹脂成分中に占める量は、好ましくは1〜35モル%、更に好ましくは5〜20モル%である。1モル%以上とすることにより、形状の改善(特に後述する膜減りの改善)の効果が高くなり、35モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

[0047] 当該樹脂においては、前記構成単位(a1)、(a2)、(a3)、(a4)を全て有する共重合体を用いてもよいし、これらの単位を1つ以上有する重合体どうしの混合物としてもよい。又はこれらを組み合わせてもよい。

[0048] また、(A-1)樹脂成分は、前記構成単位(a1)、(a2)、(a3)、(a4)以外のものを任意に含むことができるが、これらの構成単位の割合が好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%である。

[0049] また、ポジ型レジスト組成物樹脂においては、前記構成単位(a1)と、前記(a3)とを有する共重合体(1)又は、前記構成単位(a1)と、前記(a2)と、前記(a4)とを有する共重合体(2)をそれぞれ用いるか又は混合した態様が簡便に効果が得られるため最も好ましい。また、耐熱性向上の点でも好ましい。

混合するときの共重合体(1)と共重合体(2)との質量比は例えば1/9〜9/1、好ましくは3/7〜7/3とされる。

[0050] 樹脂のGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量は、好ましくは3000～30000、更に好ましくは5000～20000である。

なお、当該樹脂は、前記構成単位の方法モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

[0051] ・第2の例の樹脂成分

第2の例の樹脂は、エステル側鎖部に多環式基含有酸解離性溶解抑制基を有し、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分である。

前記樹脂においては、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、耐エッチング特性に優れる前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基が解離し、この樹脂成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

また、前記樹脂成分は、例えば複数の異なる機能を有するモノマー単位の組み合わせからなるが、前記メタアクリル酸エステル構成単位や前記アクリル酸エステル構成単位は、樹脂成分を構成するいずれのモノマー単位に含まれていてもよい。

例えば、前記樹脂成分は、好ましくは、

- ・多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、第1の構成単位という場合がある)、
- ・ラクトン含有単環又は多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、第2の構成単位という場合がある)、
- ・水酸基含有多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、第3の構成単位という場合がある)、

などから構成することができる。この場合、第1の構成単位は必須であり、第1の構成単位と第2の構成単位または第3の構成単位との2種でもよいが、これら第1乃至第3の構成単位を全て含むものが、耐エッチング性、解像性、レジスト膜と基板との密着性などから、好ましく、さらにはこれら3種の構成単位からなるものが好ましい。

さらに、樹脂成分が、以下の構成単位(以下、第4の構成単位又は構成単位(a14))

と記す場合がある)

・前記第1の構成単位が多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位がラクトン含有単環又は多環式基、前記第3の構成単位の水酸基含有多環式基以外の多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位、

を含むことにより、特に孤立パターンからセミデンスパターン(ライン幅1に対してスペース幅が1.2〜2のラインアンドスペースパターン)の解像性に優れ、好ましい。

よって、第1の構成単位乃至第4の構成単位の組み合わせは、要求される特性等によって適宜調整可能である。

[0052] そして、樹脂成分が、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつアクリル酸エステル構成単位(a11)と、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位(a11')の一方あるいは両方を含むものと好ましい。

好ましくは、多環式基含有酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、前記構成単位(a11)と前記構成単位(a11')の両方を含むことにより、解像性が向上するという効果が得られる。

両方含む場合、構成単位(a11):構成単位(a11')のモル比は、構成単位(a11)を有する重合体と構成単位(a11')を有する重合体の相溶性に優れることから、好ましくは0.4:2.5、更に好ましくは0.6:1.5とされる。

[0053] また、樹脂成分が、ラクトン含有単環又は多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a12)と、ラクトン含有単環又は多環式基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位(a12')の一方あるいは両方を含むものと好ましい。

好ましくは、ラクトン含有単環又は多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、前記構成単位(a12)と前記構成単位(a12')の両方を含む場合である。

両方含む場合、構成単位(a12)を有する重合体と構成単位(a12')を有する重合体の相溶性に優れることから、構成単位(a12):構成単位(a12')のモル比は好ましくは0.2〜5.0、更に好ましくは0.6〜1.5である。

[0054] さらに、樹脂成分が、水酸基含有多環式基を含み、かつアクリル酸エステルから誘導される構成単位(a13)と、水酸基含有多環式基を含み、かつメタクリル酸エステルから誘導される構成単位(a13')の一方あるいは両方を含むものであると好ましい。

好ましくは水酸基含有多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位として、前記構成単位(a13)と前記構成単位(a13')の両方を含む場合である。

両方含む場合、構成単位(a13)を有する重合体と構成単位(a13')を有する重合体の相溶性に優れることから、構成単位(a13):構成単位(a13')のモル比は、好ましくは0.2〜5.0、更に好ましくは0.6〜1.5である。

[0055] また、前記構成単位(a11)及び(a11')の一組と、前記構成単位(a12)及び(a12')の一組と、前記構成単位(a13)及び(a13')の一組の、3対の組み合わせのうち、2対以上の組を含むと好ましく、3対の組を全て含むとさらに好ましい。

[0056] 前記構成単位(a11)、(a11')において、前記多環式基としては、ビスクロアルカン、トリクロアルカン、テトラクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

この様な多環式基は、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。

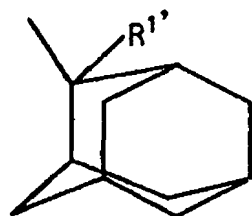
これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

また、前記酸解離性溶解抑制基は、露光前は樹脂成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記(B)成分から発生した酸の作用により解離し、この樹脂成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。

一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

[0057] 構成単位(a11)、(a11')は、この様な機能を有するものであれば、特に限定されるものではないが、構成単位(a11)、(a11')の一方あるいは両方(好ましくは両方)において、その多環式基含有酸解離性溶解抑制基が、以下の一般式(I-B)、(II-B)又は(III-B)から選択されるものであることが、解像性、耐ドライエッチング性に優れることから好ましい。

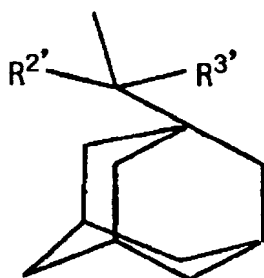
[0058] [化8]



...(I-B)

(式中、R<sup>1'</sup>は低級アルキル基である。)

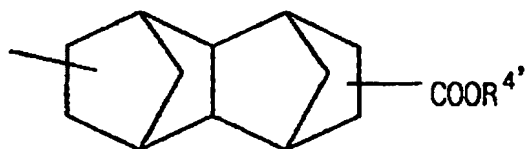
[0059] [化9]



...(II-B)

(式中、R<sup>2'</sup>及びR<sup>3'</sup>は、それぞれ独立に、低級アルキル基である。)

[0060] [化10]



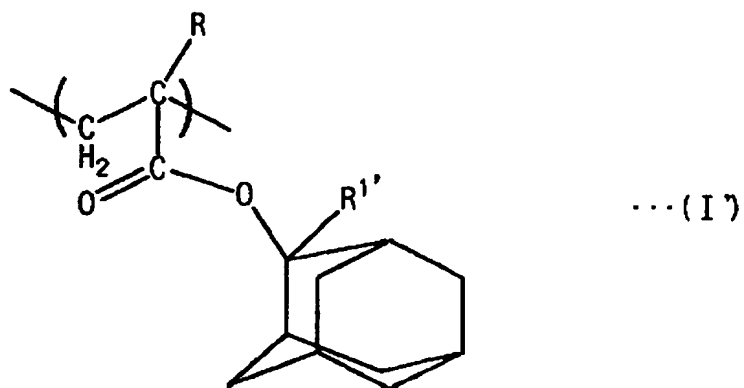
...(III-B)

(式中、R<sup>4'</sup>は第3級アルキル基である。)

[0061] 具体的には、構成単位(a11)、(a11')の一方あるいは両方(好ましくは両方)が、以下の一般式(I')、(II')又は(III')から選択される少なくとも1種であると好ましい。

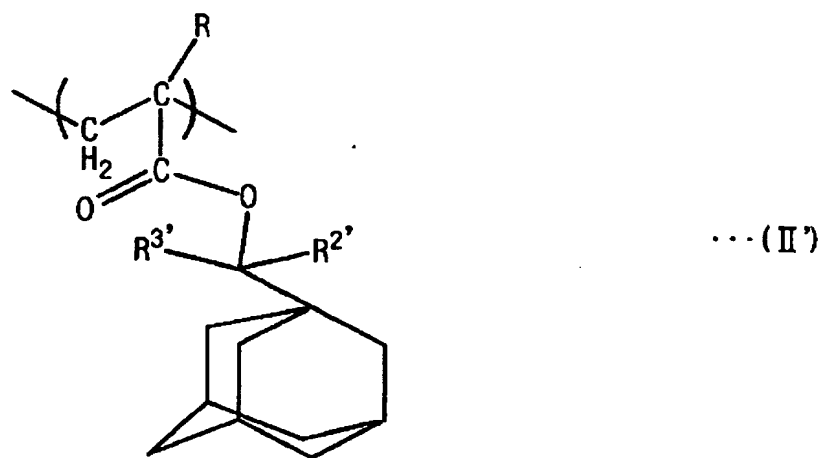


[0062] [化11]



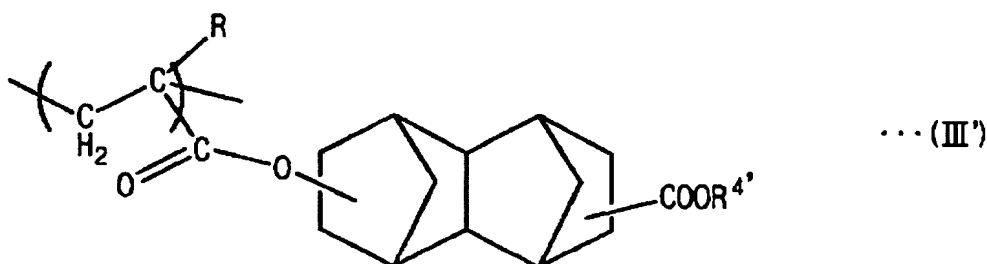
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>1'</sup>は低級アルキル基であり、Rが水素原子のとき構成単位(a11)となり、メチル基のとき構成単位(a11')となる。)

[0063] [化12]



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>2'</sup>及びR<sup>3'</sup>はそれぞれ独立して低級アルキル基であり、Rが水素原子のとき構成単位(a11)となり、メチル基のとき構成単位(a11')となる。)

[0064] [化13]



(式中、Rは水素原子又はメチル基、 $R^{4'}$ は第3級アルキル基であり、Rが水素原子のとき構成単位(a11)となり、メチル基のとき構成単位(a11')となる。)

[0065] 前記一般式(I')で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸のエステル部の酸素原子(—O—)に隣接する炭素原子が、アダマンチル基のような環骨格上の第3級アルキル基となる場合である。

また、前記一般式(I-B)、(I')において、Rは水素原子又はメチル基である。

また、 $R^{1'}$ としては、炭素数1〜5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2〜5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。これらの中でも工業的にメチル基やエチル基が好ましい。

[0066] 前記一般式(II')で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸のエステル部の酸素原子(—O—)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中にさらにアダマンチル基のような環骨格が存在する場合である。

前記一般式(II-B)、(II')において、Rは一般式(I-B)、(I')の場合と同様である。

。

また、 $R^{2'}$ 及び $R^{3'}$ は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1〜5の低級アルキル基を示す。このような基は2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

具体的に、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ としては、それぞれ独立して、上記 $R^{1'}$ と同様の低級の直鎖状又

は分岐状のアルキル基が挙げられる。中でも、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

- [0067] 前記一般式(III')で表される構成単位は、(メタ)アクリル酸エステル部ではなく、別のエステルの酸素原子(—O—)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、(メタ)アクリル酸エステルと該エステルをテトラシクロデカニル基のような環骨格が連結する場合である。

前記一般式(III-B)、(III')において、Rは一般式(I')、(II')の場合と同様である。

また、 $R^{4'}$  は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基、好ましくは炭素原子数4又は5の第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

- [0068] これらの中でも、特に一般式(I')、(II')で表される構成単位的一方あるいは両方(好ましくは両方)を用いることが好ましく、さらには $R^{1'}$  がメチル基、エチル基、 $R^{2'}$  及び $R^{3'}$  が共にメチル基である場合が、解像度に優れ、好ましい。

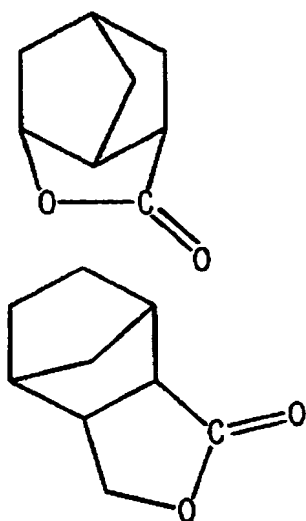
- [0069] 前記構成単位(a12)、(a12')において、ラクトン官能基はレジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効である。

そして、構成単位(a12)、(a12')は、このようなラクトン官能基と単環又は多環式基を双方を備えていれば特に限定するものではない。

例えば、ラクトン含有単環式基としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。

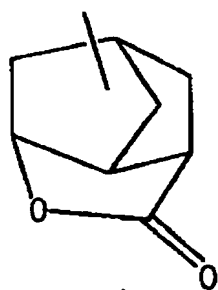
また、ラクトン含有多環式基としては、以下の構造式を有するラクトン含有ビスクロアルカンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。

[0070] [化14]

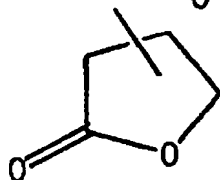


[0071] また、前記構成単位(a12)と、前記構成単位(a12')の一方あるいは両方(好ましくは両方)において、前記ラクトン含有単環又は多環式基が、以下の一般式(IV-B)又は(V-B)から選択される少なくとも1種であると好ましい。

[0072] [化15]



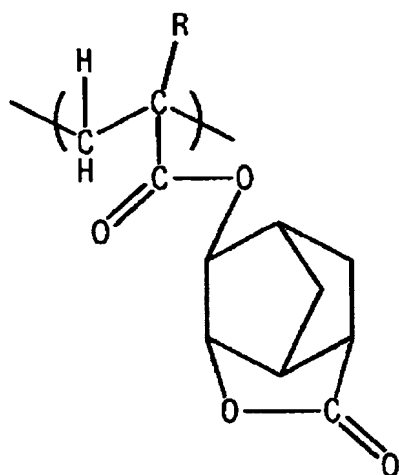
... (IV-B)



... (V-B)

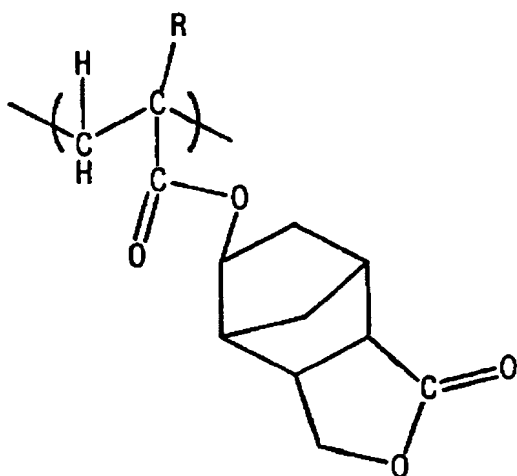
[0073] 前記構成単位(a12)、(a12')として、さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される、ラクトン含有モノシクロアルキル基又はビシクロアルキル基を含む(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が挙げられる。

[0074] [化16]



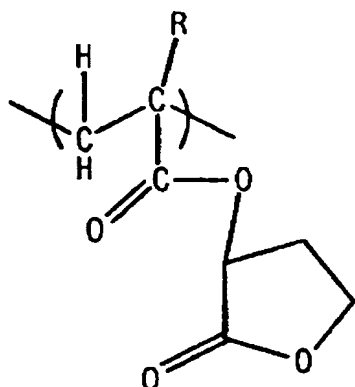
(式中、Rは上記の場合と同様である。)

[0075] [化17]



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

[0076] [化18]



(式中、Rは上記の場合と同様である。)

[0077] これらの中でも、 $\alpha$ 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の $\gamma$ -ブチロラクトンエステル又はノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

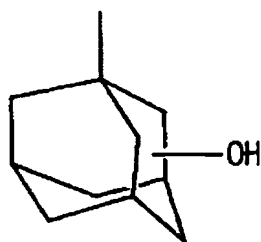
[0078] 前記構成単位(a13)、(a13')を構成する水酸基は極性基であるため、これらを用いることにより、樹脂成分全体の現像液との親和性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。したがって、構成単位(a13)、(a13')は解像性の向上に寄与するものである。

そして、構成単位(a13)、(a13')において、多環式基としては、前記構成単位(a11)、(a11')の説明において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

そして、これら構成単位(a13)、(a13')は、水酸基含有多環式基であれば特に限定されるものではないが、具体的には、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらには、この水酸基含有アダマンチル基が、以下の一般式(VI-B)で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

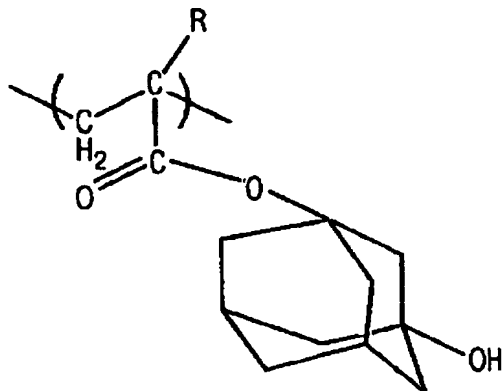
[0079] [化19]



... (VI-B)

具体的には、構成単位(a13)、(a13')の一方あるいは両方(好ましくは両方)が、以下の一般式(VI')で表される構成単位であると、好ましい。

[0080] [化20]



... (IV')

(式中、Rは上記の場合と同様である。)

[0081] なお、前記樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位(a11)と前記構成単位(a11')の合計が30〜60モル%、好ましくは30〜50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、前記樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位(a12)と前記構成単位(a12')の合計が20〜60モル%、好ましくは20〜50モル%であると、解像度に優れ、好ましい。

また、前記樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、前記構成単位(a13)と前記構成単位(a13')の合計が1〜50モル%、好ましくは20〜40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。

[0082] さらに、このような共重合体(11)としては、以下の共重合体(イ)が、解像性に優れ

、好ましい。

共重合体(イ):前記構成単位(a11')、前記構成単位(a12')及び、前記構成単位(a13)、からなる共重合体。

この共重合体(イ)において、解像度、レジストパターン形状などの点から、これら構成単位(a11')、(a12')、及び(a13)の合計に対して、構成単位(a11')が30〜60モル%、好ましくは30〜50モル%、前記構成単位(a12')が20〜60モル%、好ましくは20〜50モル%、前記構成単位(a13)が1〜50モル%、好ましくは20〜40モル%であると好ましい。

[0083] 混合樹脂(12)としては、以下の共重合体(ロ)と、以下の共重合体(ハ)との混合樹脂が、エッチング耐性(表面荒れ)と解像性をバランス良く向上でき、好ましい。

共重合体(ロ):前記構成単位(a11)30〜60モル%、前記構成単位(a12)20〜60モル%及び、前記構成単位(a13)1〜50モル%、好ましくは5〜40モル%、からなる共重合体

共重合体(ハ):前記構成単位(a11')30〜60モル%、前記構成単位(a12')20〜60モル%及び、前記構成単位(a13')1〜50モル%、好ましくは5〜40モル%、からなる共重合体

また、この混合樹脂において、前記共重合体(ロ)と前記共重合体(ハ)との質量比は80:20乃至20:80であると好ましい。

[0084] なお、前記共重合体(ロ)、(ハ)において、それぞれ、構成単位(a13)、構成単位(a13')を配合するか否かは任意としてもよい。

しかしながら、構成単位(a13)と構成単位(a13')の一方あるいは両方(好ましくは両方)を配合すると、上述の様に水酸基が極性基であるため、樹脂成分全体の現像液との親和性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するため好ましい。

[0085] また、前記混合樹脂(12)として、他には、前記共重合体(イ)と、前記共重合体(ロ)との混合樹脂が、やはりエッチング耐性(表面荒れ)と解像性をバランス良く向上でき、好ましい。

[0086] また、この混合樹脂において、前記共重合体(イ)と前記共重合体(ロ)との質量比



は80:20〜20:80であると好ましい。

なお、前記共重合体(ロ)においては、上述の様に構成単位(a13)を配合するか否かは任意であるが、構成単位(a13)を配合すると解像性の向上に寄与するため好ましい。

また、前記共重合体(11)として、以下の共重合体(ニ)も、解像性に優れ、エッチング時の表面荒れが少なく、好ましい。

共重合体(ニ):前記構成単に(a11')30〜60モル%、好ましくは30〜50モル%、前記構成単位(a12)20〜60モル%、好ましくは20〜50モル%、及び前記構成単位(a13)1〜50モル%、好ましくは20〜40モル%、からなる共重合体。

[0087] また、上述の様に、樹脂成分が、前記第4の構成単位として、さらに「前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン含有単環又は多環式基、前記水酸基含有多環式基、以外の」多環式基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位[構成単位(a14)]を含むと好ましい。

[0088] 「前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン含有単環又は多環式基、前記水酸基含有多環式基、以外」、という意味は、前記構成単位(a14)の多環式基は、前記第1の構成単位の前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位のラクトン含有単環又は多環式基、前記第3の構成単位の水酸基含有多環式基と重複しない、という意味であり、すなわち、構成単位(a14)は、これら第1の構成単位の前記多環式基含有酸解離性溶解抑制基、第2の構成単位のラクトン含有単環又は多環式基、第3の構成単位の水酸基含有多環式基をいずれも保持しないことを意味している。

この様な多環式基としては、ひとつの樹脂成分において、前記第1乃至第3の構成単位と重複しない様に選択されていれば特に限定されるものではない。例えば、前記の構成単位(a11)、(a11')の場合に例示したものと同様の多環式基を用いることができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

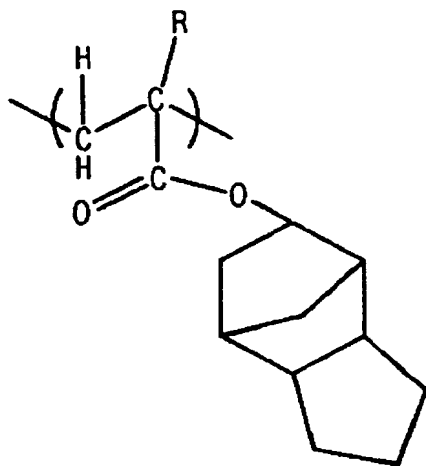
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

[0089] 構成単位(a14)としては、ひとつの樹脂成分中に、アクリル酸エステルから誘導される単位と、メタクリル酸エステルから誘導される単位の、いずれかまたは両方が含まれていてもよい。

具体的には、上述の様に共重合体(11)を構成する単位としてでもよいし、混合樹脂(12)を構成する1種以上の樹脂の構成単位のうちの1種以上であってもよいが、その効果の点から、前記第1の構成単位乃至第3の構成単位とともに、共重合体の一単位として含まれることが好ましい。

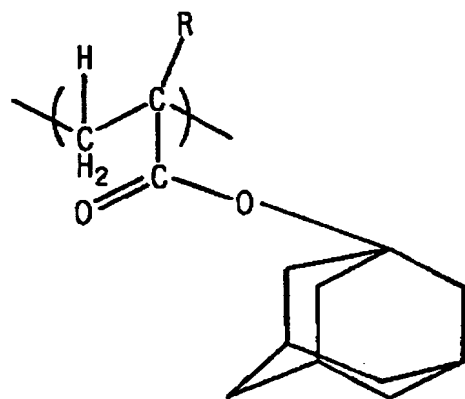
[0090] これら構成単位(a14)の例示を下記[化21]～[化23]に示す。

[0091] [化21]



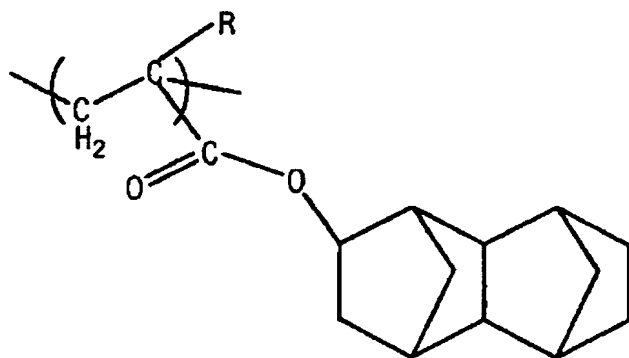
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0092] [化22]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0093] [化23]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0094] 構成単位(a14)は、前記樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、1～25モル%、好ましくは10～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

[0095] また、構成単位(a14)を含む場合、前記共重合体(11)が、以下の共重合体(ホ)であると、上記の(a4)単位の効果に加えて、エッチング時の表面荒れ、ラインエッジラフネスも改善されるため、好ましい。

共重合体(ホ):前記構成単位(a11')、前記構成単位(a12)及び、前記構成単位(a13)、前記構成単位(a14)からなる共重合体。

また、この共重合体(ホ)において、解像度、レジストパターン形状などの点から、こ

れら構成単位(a11')、(a12)、(a13)、及び(a14)の合計に対して、構成単位(a11')が30〜60モル%、好ましくは30〜50モル%、前記構成単位(a12)が20〜60モル%、好ましくは20〜50モル%、前記構成単位(a13)が1〜30モル%、好ましくは10〜20モル%、構成単位(a14)が1〜25モル%、好ましくは10〜20モル%であると好ましい。

[0096] また、前記混合樹脂(12)が、前記共重合体(ニ)と共重合体(ホ)との混合樹脂であると、孤立スペースパターン(トレンチ)の解像性を向上できる点から好ましい。

また、この混合樹脂において、前記共重合体(ニ)と前記共重合体(ホ)との質量比は80:20乃至20:80であると好ましい。

[0097] なお、前記共重合体(ニ)、(ホ)において、それぞれ、構成単位(a13)、構成単位(a13')を配合するか否かは任意としてもよい。

しかしながら、構成単位(a13)と構成単位(a13')の一方あるいは両方(好ましくは両方)を配合すると、上述の様に水酸基が極性基であるため、樹脂成分全体の現像液との親和性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与するため好ましい。

[0098] また、樹脂成分を構成する共重合体、または混合樹脂を構成する重合体の質量平均分子量は特に限定されないが5000〜30000、さらに好ましくは8000〜20000である。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

[0099] なお、共重合体や混合樹脂を構成する重合体は、相当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーなどをアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することかできる。

[0100] (A-2)低分子量の化合物

(A-2)低分子量の化合物は、低分子量であって、上述の(A-1)の説明で例示した様な酸解離性溶解抑制基を有するものであれば特に限定せずに用いることができる。低分子量化合物とは、一般に分子量2000以下であって、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものが挙げられる。このようなものとしては、非化学増幅型のg線やi線レジストにお

ける増感剤や耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものであり、そのようなものから任意に用いることができる。

その低分子量フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2, 3, 4量体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

なお、酸解離性抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

#### [0101] 酸発生剤(B)

(B)成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

#### [0102] オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(

p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

[0103] オキシムスルホネート化合物の例としては、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

[0104] (B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、1〜20質量部、好ましくは2〜10質量部とされる。上記範囲よりも少ないとパターン形成が十分に行われず、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0105] レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の(C)成分として含窒素有機化合物を配合することができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂

肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらは、(A)成分100質量部に対して、通常0.01〜5.0質量部の範囲で用いられる。

- [0106] また、前記(C)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(D)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(C)成分と(D)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(D)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01〜5.0質量部の割合で用いられる。

- [0107] 本発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

- [0108] [レジストパターン形成方法]

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80〜150℃、好ましくは130〜150℃の温度条件下、プレベークを40〜120秒間、好ましくは60〜90秒間施し、これに例えばEUV又はEB露光装置により、真空中(例えば $1 \times 10^{-7}$ 〜 $1 \times 10^{-5}$  Pa)で所望のマスクパターンを介して、または描画により選択的に露光した後、80〜150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40〜120秒間、好ましくは60〜90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1〜10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

## 実施例

### [0109] (レジスト組成)

本実施例で用いるレジストにおいて、有機溶剤以外の組成は下記の通りである。(A)成分、(B)成分、及び含窒素有機化合物を下記に示す各有機溶剤(2000質量部)に溶解して、ポジ型レジスト組成物を得た。

(A)成分ヒドロキシスチレン、スチレン、*t*-ブチルメタクリレートを65/15/20のモル比で仕込んで重合させた共重合体(質量平均分子量10000) 100質量部

(B)成分トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5.0質量部

その他の添加剤トリエタノールアミン 0.3質量部

実施例1: MAK

実施例2: PGME

実施例3: MMP

実施例4: BuOAc

比較例1: PGMEA

比較例2: EL

比較例3: 3-ヘキサノン



## [0110] (膜厚変化の測定)

直径200mmのシリコン基板上に上記各レジスト組成物を膜厚 $2300 \pm 10\% \text{ \AA}$ になる様に塗布し、90℃、110℃、130℃、150℃の温度条件でそれぞれ90秒間加熱した後の膜厚を測定した。

130℃の測定値と150℃の測定値から、式(I)の左辺の値を算出した。

結果を表1と図1のグラフに示した。

## [0111] (全圧の変化量)

直径200mmのシリコン基板上に上記各レジスト組成物を膜厚 $2300 \pm 10\% \text{ \AA}$ になる様に塗布し、130℃の温度条件でそれぞれ90秒加熱した。

次いで、圧力： $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、温度：常温(25℃)の条件下で、姫路工業大学ニュースバル放射光学施設にて、13.5nmの光を用い、リングの蓄熱電流値を200mAとし、レジスト膜厚を100nmとして選択的露光(露光時間：60秒間)を行った。

このとき、露光前と後について、装置内の基板を配置する室内の全圧力の変化量を測定した。結果を表1にあわせて示した。

## [0112] [表1]

	有機溶剤	膜厚(Å)				式(1)の左辺 の値(Å/°C)	全圧力の変化量 (Pa)
		90°C	110°C	130°C	150°C		
実施例1	MAK	1952	1937	1916	1914	0.1	$3.10 \times 10^{-5}$
実施例2	PGME	2606	2542	2534	2533	0.05	$3.29 \times 10^{-5}$
実施例3	MMP	2245	2224	2218	2215	0.15	$3.50 \times 10^{-5}$
実施例4	BuOAc	2296	2296	2295	2292	0.15	$3.50 \times 10^{-5}$
比較例1	PGMEA	2240	2215	2174	2155	0.95	$4.10 \times 10^{-5}$
比較例2	EL	2278	2256	2229	2224	0.25	$4.00 \times 10^{-5}$
比較例3	3-ヘキサノン	2133	2080	2035	2020	0.75	$4.20 \times 10^{-5}$

[0113] 本比較例においては、約1時間後の露光でミラーからの反射率が約1-5%劣化したが、実施例においては、そのような反射率の劣化は見られなかった。また、表1、図1に示した結果より、実施例1-4は第1の条件、第2の条件を満足するものであった。比較例1-3は第1の条件、第2の条件を満足しなかった。

なお、全圧力の測定と同様の条件で、露光前と後の雰囲気を採取し、フラグメントマスを測定したところ、有機溶剤の分解物に対応すると考えられる低分子量(50-60)

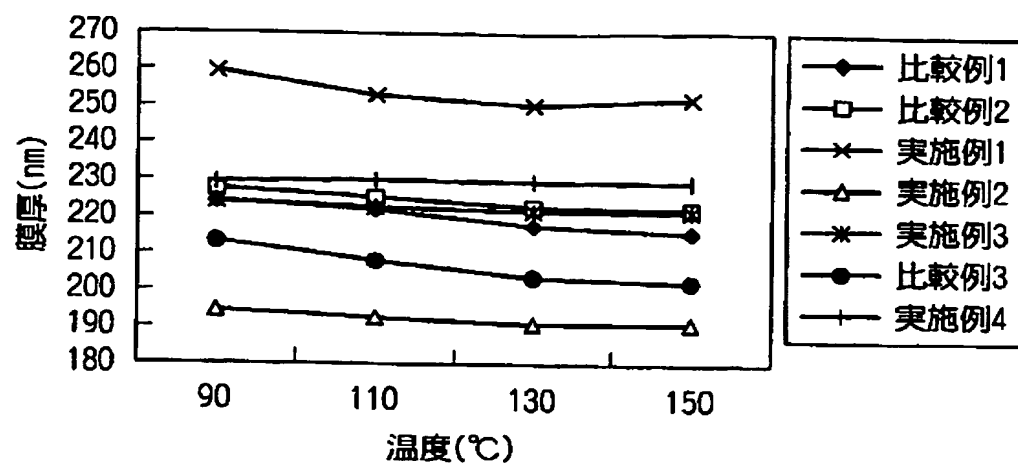
の範囲の圧力が、実施例の場合、比較例と比べて大きく減少していることが確認できた。したがって、第2の条件を満たす実施例1〜4では雰囲気中に化合物が放出されず、必然的にレンズ、マスク等を汚染するおそれが小さいことがわかった。

以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

## 請求の範囲

- [1] プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、メチルアミルケトン(MAK)、酢酸ブチル(BuOAc)、3-メチルメトキシプロピオネート(MMP)から選ばれる1種以上を主成分として含む有機溶剤をレジスト溶媒に用いた電子線又はEUV用レジスト組成物。
- [2] 下記式(I)を満足する特性を有する請求項1記載の電子線又はEUV用レジスト組成物。
- $$[\text{膜厚}(1) - \text{膜厚}(2)] / (150 - 130) (\text{\AA} / ^\circ\text{C}) \leq 0.2 (\text{\AA} / ^\circ\text{C}) \cdots (I)$$
- [式中、膜厚(1)は、基板上にレジスト組成物を膜厚 $2300 \text{\AA} \pm 10\%$ になる様に塗布し、 $130^\circ\text{C}$ 、90秒間加熱した後の膜厚；膜厚(2)は、基板上に前記レジスト組成物を膜厚 $2300 \text{\AA} \pm 10\%$ になる様に塗布し、 $150^\circ\text{C}$ 、90秒間加熱した後の膜厚を示す。]
- [3] 露光する前と後との露光系内の雰囲気的全圧力の変化量が、 $4.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 未満である請求項1に記載の電子線又はEUV用レジスト組成物。
- [4] (A) 酸解離性溶解抑制基を有する化合物と、(B) 酸発生剤とを含有する請求項1に記載の電子線又はEUV用レジスト組成物。
- [5] 前記(A)、(B)成分に加え、(C) 含窒素化合物を含有する請求項4記載の電子線又はEUV用レジスト組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の電子線又はEUV用レジスト組成物を基板上に塗布し、プリベークし、真空中で電子線又はEUVを選択的に露光又は描画した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-255542 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text & US 2004/9429 A	1-6
X	JP 2002-351077 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text & EP 1260864 A1 & US 2003/77540 A1	1-6
X	JP 2001-142212 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2004 (17.12.04)

Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015503

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-11836 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 21 January, 1994 (21.01.94), Full text & EP 562819 A2 & DE 69327126 T & KR 270304 B	1-6
X	JP 2003-280202 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2003-270790 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2003-215806 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text & US 2003/180659 A1	1-6
X	JP 2003-206315 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2002-236364 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text & TW 552477 B	1-3, 6
X	JP 2003-241384 A (JSR Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2002-202606 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2002-23375 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-212265 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 August, 1999 (06.08.99), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 9-281696 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Chemical Co., Ltd.), 31 October, 1997 (31.10.97), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2000-66380 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Full text & EP 952489 A1 & US 2003/138727 A1	1-6
X	JP 2000-10287 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text & EP 952489 A1 & US 2003/138727 A1	1-6
X	JP 2002-14470 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 January, 2002 (18.01.02), Full text (Family: none)	1-3, 6



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G03F7/004, G03F7/039

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G03F7/004, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-255542 A (富士写真フイルム株式会社) 2 003.09.10, 全文 & US 2004/9429 A	1-6
X	JP 2002-351077 A (富士写真フイルム株式会社) 2 002.12.04, 全文 & EP 1260864 A1 & US 2003/77540 A1	1-6
X	JP 2001-142212 A (富士写真フイルム株式会社) 2 001.05.25, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-11836 A (日本合成ゴム株式会社) 1994. 0 1. 21, 全文 & EP 562819 A2 & DE 69327 126 T & KR 270304 B	1-6
X	J P 2003-280202 A (富士写真フイルム株式会社) 2 003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2003-270790 A (富士写真フイルム株式会社) 2 003. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2003-215806 A (住友化学工業株式会社) 200 3. 07. 30, 全文 & US 2003/180659 A1	1-6
X	J P 2003-206315 A (ダイセル化学工業株式会社) 2 003. 07. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2002-236364 A (富士写真フイルム株式会社) 2 002. 08. 23, 全文 & TW 552477 B	1-3, 6
X	J P 2003-241384 A (ジェイエスアール株式会社) 2 003. 08. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2002-202606 A (富士写真フイルム株式会社) 2 002. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2002-23375 A (富士写真フイルム株式会社) 20 02. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 11-212265 A (住友化学工業株式会社) 1999. 08. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 9-281696 A (株式会社日立製作所, 日立化成工業株 式会社) 1997. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2000-66380 A (富士写真フイルム株式会社) 20 00. 03. 03, 全文 & EP 952489 A1 & US 2 003/138727 A1	1-6
X	J P 2000-10287 A (富士写真フイルム株式会社) 20 00. 01. 14, 全文 & EP 952489 A1 & US 2 003/138727 A1	1-6
X	J P 2002-14470 A (富士写真フイルム株式会社) 20 02. 01. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6